

29.7.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 1.9 AUG 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月 8日

出願番号
Application Number: 特願2003-289811
[ST. 10/C]: [JP2003-289811]

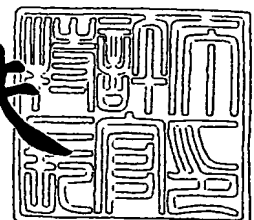
出願人
Applicant(s): 花王株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 103K0149
【提出日】 平成15年 8月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D21H 17/00
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 濱田 義人
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 佐藤 治之
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 平石 篤司
【特許出願人】
 【識別番号】 000000918
 【氏名又は名称】 花王株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100087642
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古谷 聡
 【電話番号】 03(3663)7808
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076680
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 溝部 孝彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100091845
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 持田 信二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098408
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 義経 和昌
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 200747
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって、1モルの多価アルコール当たり、アルコール中のOHのうち10～95当量%がエステル置換され、HLBが1～14で、融点が100℃以下のエステル化合物（A）と、

溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位と、カチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有する共重合体（B）を含有しており、

（A）及び（B）の含有量が、（A）99.9～80質量%、（B）0.1～20質量%の範囲である紙用嵩高剤。

【請求項 2】

共重合体（B）の構成単位の割合（原料基準）が、溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位が5～50モル%、カチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位が50～95モル%である請求項1記載の紙用嵩高剤。

【請求項 3】

エマルション状態である請求項1又は2記載の紙用嵩高剤。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の紙用嵩高剤をパルプスラリーに添加するパルプシートの製造方法。

【請求項 5】

請求項4記載のパルプシートの製造方法により得られたパルプシート。

【書類名】明細書

【発明の名称】紙用嵩高剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、紙用嵩高剤、紙用嵩高剤を用いたパルプシートの製造方法、及び前記方法により得られたパルプシートに関する。

【背景技術】

【0002】

地球環境保護の面から、パルプの使用量削減が求められ、その結果、紙の軽量化と古紙パルプの増配合が求められている。しかしながら、単に紙中のパルプ量を削減して得られる紙は、紙が薄くなることによる不透明度低下が起こり、品質の劣るものとなる。

【0003】

一方、古紙パルプの配合比率を高めると、古紙パルプ中の残インキ等による白色度の低下や、リサイクル過程でパルプ自体が細くなること等により紙厚が低下し、不透明度低下が起こる。

【0004】

軽量化による厚さの低下を防止することを目的として、種々の嵩向上方法が試みられており、架橋パルプを用いる方法、合成繊維と混抄する方法、パルプ繊維間に無機物等の充填物を満たす方法、空隙をもたす方法等が知られているが、これらの方法では、パルプのリサイクルが不可能であったり、紙の平滑度が損なわれたりする。

【0005】

一方、不透明度、白色度を向上させるために、炭酸カルシウム、カオリン、ホワイトカーボン等の無機充填量を多量（例えば5～20質量%）に添加する方法が当業界で実施されている。しかしながら、単に無機充填量を多量に添加すると紙の重量増加が著しく、たとえパルプ量を削減して無機充填量を添加しても、紙の軽量化を達成できない。特に古紙パルプに無機充填量を添加する場合は多量必要となり、紙の軽量化は益々困難となる。

【0006】

最近では、抄紙工程へ添加して紙の嵩高性を向上させる嵩高剤（特許文献1、2）が開示されているが、より効果の高い嵩高剤が望まれている。

【特許文献1】特許第2971447号公報

【特許文献2】特開2002-115199号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来の抄紙用添加剤と同等以上の効果を発現する紙用嵩高剤、前記紙用嵩高剤を用いたパルプシートの製造方法、前記製造方法により得られたパルプシートを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、課題の解決手段として、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって、1モルの多価アルコール当たり、アルコール中のOHのうち10～95当量%がエステル置換され、HLBが1～14で、融点が100℃以下のエステル化合物（A）と、

溶解パラメーターが20.5 (MPa)^{1/2}以下である非イオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位と、カチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有する共重合体（B）を含有しており、

（A）及び（B）の含有量が、（A）99.9～80質量%、（B）0.1～20質量%の範囲である紙用嵩高剤を提供する。

【0009】

また本発明は、他の課題の解決手段として、上記の紙用嵩高剤をパルプスラリーに添加するパルプシートの製造方法、及び前記のパルプシートの製造方法により得られたパルプ

シートを提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の紙用嵩高剤は、従来の紙用嵩高剤以上の嵩高効果が得られ、より少ない添加量で、嵩高く、白色度や不透明度が向上したパルプシートが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の効果の発現機構は定かではないが、以下の様に推定される。本発明に係るエステル化合物 (A) は、パルプスラリー中に添加され、パルプ表面に定着することによりパルプ表面を疎水化し、その結果、パルプと水溶液の界面張力が増大し、パルプ間の隙間が多くなり、嵩高いパルプシートが得られたり、光学的に反射率が大きくなることにより、不透明度や白色度が向上すると考えられる。本発明では、さらに共重合体 (B) を含有させることにより、エステル化合物 (A) のパルプスラリー中での分散性を向上し、効率的にパルプ表面へ定着させると考えられる。そして、従来の紙用嵩高剤よりも高い嵩高効果および不透明度や白色度を発現するものと考えられる。

【0012】

エステル化合物 (A) は、多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって、1モルの多価アルコール当たり、アルコール中のOHのうち10~95当量%がエステル置換され、HLBが1~14で、融点が100℃以下のものである。エステル化合物 (A) は、2種以上を使用してもよい。

【0013】

エステル化合物 (A) を構成する多価アルコールは、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数2~24の2~14価アルコールが好ましい。

【0014】

2価アルコールとしては、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数2~10のもの、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0015】

3価以上のアルコールとしては、エーテルを有していてもよい総炭素数3~24のアルコールで、1分子中の総OH数/総炭素数=0.4~1であるもの、例えばグリセリン、ポリ (n=2~5) グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、スタキオース、エリトリット、アラビット、マンニット、グルコース、ショ糖等が挙げられる。

【0016】

多価アルコールは、好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エーテル基を有していてもよい総炭素数3~12のアルコールで、1分子中の総OH数/総炭素数=0.5~1である3価以上のアルコールであり、更に好ましくは、グリセリン、ポリ (n=2~4) グリセリン、ペンタエリスリトールである。

【0017】

エステル化合物 (A) を構成する脂肪酸は、炭素数1~24、好ましくは炭素数10~22の脂肪酸が挙げられ、飽和、不飽和、直鎖、分岐鎖の何れでもよく、特に直鎖脂肪酸が好ましい。更に好ましくは、ラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、ベヘン酸である。

【0018】

エステル化合物 (A) は、従来公知のエステル化反応及びアルキレンオキサイド付加反応を行うことで得ることができる。

【0019】

例えば、脂肪酸と多価アルコールの混合物に要すればエステル化触媒を添加し、150~250℃で反応させることによりエステル化合物が得られ、更にアルカリ触媒等の存在下に

アルキレンオキサイドを付加することにより、アルキレンオキサイド付加物が得られる。また、脂肪酸あるいは多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加後、エステル化してもよい。更に脂肪酸にアルキレンオキサイド付加のみを行って得られる場合もある。

【0020】

エステル化合物 (A) のエステル平均置換度は、1モルの多価アルコール当たり、アルコール中のOHのうち10～95当量%がエステル置換されたものであり、1モルの多価アルコール当たり1～2モルの脂肪酸基を有するものが好ましい。

【0021】

エステル化合物 (A) として、炭素数2～4のオキシアルキレン基 (OA基) を含むものを用いる場合、その数は、エステル化合物1モル当たり平均で0モル超12モル未満であり、6モル以下、具体的には0.1～6モルが好ましい。なお、エチレングリコール等のようにOA基となり得る多価アルコールを使用した場合には、それらもOA基の数に算入する。OA基は、炭素数2～4のアルキレンオキサイドを付加することで形成される。

【0022】

アルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド (EO)、プロピレンオキサイド (PO) が好ましい。これらはEO、POあるいはEOとPOの混合の何れでもよい。本発明では、OA基を含まないエステル化合物 (A) を紙用嵩高剤として用いることが特に好ましい。

【0023】

エステル化合物 (A) は、HLBが1～14、好ましくは1.5～10、より好ましくは2～8、特に好ましくは2～7、更に好ましくは2.5～7の範囲内にある。HLBは界面活性剤の親水性の尺度であり、値が大きいほど親水性が高くなる。本発明では、グリフィンの方法に準じて各化合物のHLBを下記の式で算出する。

【0024】

【数1】

$$HLB = \frac{\text{親水基部分の分子量}}{\text{エステル化合物の分子量}} \times 20$$

【0025】

ただし、本発明における親水基とは、エステル化合物中の下記の基をいう。

【0026】

(1) $-(CH_2CH_2O)_m-$

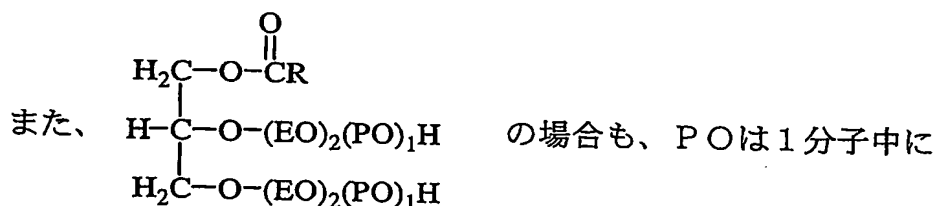
【0027】

【化1】

- (2) $-(\text{RO})_n-$ [R: 炭素数 3~4 のアルキレン基、
 $n < 2.0$ (但し n は 1 分子中の合計)]

例えば、 $\text{RCOO}-(\text{PO})_{1.5}\text{H}$ の下線部分は親水基である。

しかし、 $\text{RCOO}-(\text{PO})_{2.0}\text{H}$ の下線部分は疎水基である。



合計 2 モルあるので、いずれの PO 基も疎水基である。

【0028】

- (3) エーテル基を有していてもよい総炭素数 3~24 の 3 価以上のアルコールであって、1 分子中の総 OH 数/総炭素数 = 0.4~1 であるものに由来する基。

【0029】

- (4) カルボニル基に隣接する酸素原子。

【0030】

エステル化合物 (A) は、取り扱い性、サイズ性能保持の点より、融点が 100 °C 以下であり、好ましくは -15~80 °C、より好ましくは 10~70 °C、特に好ましくは 20~70 °C 以下、更に好ましくは 45~70 °C である。融点は、予め冷却して固体としたエステル化合物 (A) を示差走査熱量測定装置 (DSC) にて測定 (昇温速度 2 °C/分) した際の、ピークの立ち上がりの温度とする。

【0031】

エステル化合物 (A) の HLB と融点の両方を満たす化合物としては、HLB が 2~8 で融点が 10~70 °C のものが好ましく、より好ましくは HLB が 2~7 で融点が 45~70 °C のものである。この範囲のものは、嵩高効果とサイズ効果 (サイズ剤の効果の維持) により好ましい結果が得られる。

【0032】

共重合体 (B) は、溶解パラメーターが 20.5 (MPa)^{1/2} 以下である非イオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位と、カチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有するものである。共重合体 (B) は、2 種以上を使用してもよい。共重合体 (B) は、エステル化合物 (A) を乳化・分散できるものが好ましい。

【0033】

溶解パラメーター (δ) は、POLYMER HANDBOOK (J.Brandrup and E.H.Immergut third edition) に記載された値を用いる。構造が直接記載されていない場合は、前記文献の VI I/519 に記載される下記式で計算された値を用いる。

【0034】

$$\delta = [(H - R \times 298.15) / V]^{1/2}$$

[単位: (cal/m³)^{1/2} 又は ×2.046 (MPa)^{1/2}]

H: 蒸発エンタルピー [単位: (cal/mol) 又は (×4.186J/mol)]

R: 気体定数 [単位: (1.98719cal/K·mol) 又は (1.98719×4.186J/K·mol)]

V: mol体積 (cm^3/mol)

なお、本発明では、上記式中のH (蒸発エンタルピー) は、次式

$$H = -2950 + 23.7T_b + 0.020T_b^2 \quad [\text{単位: } (\text{cal}/\text{mol}) \text{ 又は } (\times 4.186\text{J}/\text{mol})]$$

T_b : 標準沸点 [単位: K]

で経験的に表されることを利用して、標準沸点 T_b より求める。モノマーの標準沸点 T_b は、Aldrich (2000-2001; JAPAN) 試薬カタログ記載の値を使用し、沸点が減圧下で記載されている場合は、同書の付表の圧力-温度計算表より常圧での沸点を求める。また、同書に記載のないモノマー及び沸点の記載のないモノマーについては、Group Contribution法を用い、下記式より、25℃の溶解パラメーター (δ) を求める。

【0035】

$$\delta = \Sigma F_i / V$$

F: モル吸引定数

[単位: $(\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2} \text{ cm}^3/\text{mol}$ 又は $\times 2.046 (\text{MPa})^{1/2} \text{ cm}^3/\text{mol}$]

なお、本発明では、FはHoyの値を用いて求める。以下に、モノマーの溶解パラメーター (δ) の計算例を示す。

【0036】

[計算例1]

モノマー溶解パラメーター (δ) の計算例

モノマー: ラウリルメタクリレート (分子量: 254.42, T_b : 301℃, 比重: 0.868)

$$H = -2950 + 23.7 \times 574.16 + 0.020 \times (574.16)^2 = 17250.8$$

$$V = 254.42 / 0.868 = 293.1$$

$$\delta = [(H - 1.98719 \times 298.15) / V]^{1/2} = 7.5 (\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2} = 15.4 (\text{MPa})^{1/2}$$

共重合体 (B) の重合に使用される溶解パラメーターが20.5 ($\text{MPa})^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマーは、pHの変化によりアニオン性又はカチオン性を帯びることがないモノマーであり、カチオン性モノマーは、カチオン性を帯びたモノマーのみならず、pHの変化により、カチオン性を帯びるモノマーである。

【0037】

共重合体 (B) の重合に使用される非イオン性モノマーの溶解パラメーターは、好ましくは20.5 ($\text{MPa})^{1/2}$ 以下、より好ましくは18.0 ($\text{MPa})^{1/2}$ 以下、特に好ましくは16.5 ($\text{MPa})^{1/2}$ 以下、更に好ましくは15.5 ($\text{MPa})^{1/2}$ 以下である。

【0038】

溶解パラメーターが20.5 ($\text{MPa})^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマーは不飽和モノマーが好ましく、(メタ) アクリル酸の炭素数1~40、好ましくは炭素数2~24のアルキルエステル; 炭素数1~40、好ましくは炭素数2~24の脂肪酸のアルケニルエステル (好ましくはビニルエステル); 炭素数2~40、好ましくは3~24のアルキル変性 (メタ) アクリルアミド; 炭素数2~40、好ましくは3~24のアルコキシ変性 (メタ) アクリルアミド; マレイン酸の炭素数1~40のモノ又はジアルキルエステル; フマル酸の炭素数1~40のモノ又はジアルキルエステル; スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル、アルコキシポリアルキレングリコールアルケニルエーテル等が挙げられる。

【0039】

カチオン性モノマーは不飽和モノマーが好ましく、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、又はこれらの塩酸、硫酸、酢酸、燐酸等の無機酸及び有機酸の塩類; メチルハライド (クロライド、ブロマイド等)、エチルハライド (クロライド、ブロマイド等)、ベンジルハライド (クロライド、ブロマイド等)、ジアルキル (メチル、エチル等) 硫酸、ジアルキル (メチル、エチル等) 炭酸、エピクロロヒドリン等

の四級化剤との反応により得られる四級アンモニウム塩を含有するモノマー等が挙げられる。

【0040】

なお、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミンは共重合した後、塩酸、硫酸、酢酸、磷酸等の無機酸、有機酸の塩類で処理したものも用いることができる。

【0041】

共重合体（B）の重合には、上記した溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマー及びカチオン性モノマーと共に、前記の各モノマーに属さないモノマーを用いることができる。これらのモノマーの割合は、全モノマーに対して0～50モル%が好ましく、0～30モル%がより好ましく、0～10モル%が特に好ましい。また、必要に応じて架橋性モノマーを用いることができる。架橋性モノマーは、前記の各モノマーに属するものであってもよく、属さない他のモノマーであってもよい。

【0042】

架橋度はモル比に大きく依存することから、架橋性モノマーを併用する場合の割合は、全モノマーに対して、0.001～5モル%が好ましく、0.01～1モル%がより好ましく、0.05～0.5モル%が更に好ましい。

【0043】

架橋性モノマーとしては、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリル（メタ）アクリルアミド等の2官能型架橋性モノマー、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリル酸ペンタエリストール、トリメチロールプロパンアクリレート、トリアクリルホルマール、ジアクリロイルイミド等の多官能型架橋性モノマー等が挙げられる。

【0044】

共重合体（B）が、溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマー単位とカチオン性モノマー単位からなる場合、各構成単位の割合（原料基準）は、次のとおりである。

【0045】

溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマー単位は、溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマーとカチオン性モノマーの合計に対して、好ましくは5～50モル%、より好ましくは7～40モル%、更に好ましくは10～30モル%である。

【0046】

カチオン性モノマー単位は、溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である非イオン性モノマーとカチオン性モノマーの合計に対して、好ましくは50～95モル%、より好ましくは60～93モル%、更に好ましくは70～90モル%である。

【0047】

共重合体（B）は、エステル化合物（A）の分散性の点から、重量平均分子量が1000～100万のものが好ましく、5000～500万のものがより好ましく、1万～200万のものが特に好ましい。

【0048】

重量平均分子量は、下記の測定条件でGPCにて測定したものである。換算分子量には、ポリエチレングリコール（GPC用の標準試料）を用いる。

【0049】

〔測定条件〕

カラム: α -M \times 2 (東ソー製)

溶離液: 50mM LiBr, 1%酢酸/エタノール=70/30 (体積比)

流速: 0.6ml/min

カラム温度: 40℃

検出器: RI

試料濃度: 2mg/ml

注入量: 100 μ L。

【0050】

共重合体(B)の重合方法は特に限定されず、溶媒、重合開始剤を用いての溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法を適用し、回分式又は連続式で行うことができる。

【0051】

溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。これらの中でも、各モノマー及び生成する共重合体(B)の溶解性が良いことから、水及び炭素数1~4の低級アルコールから選ばれる1種又は2種以上が好ましい。

【0052】

重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のパーオキシド等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0053】

この際、促進剤として、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸等の還元剤、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシン等のアミン化合物から選ばれる1種又は2種以上を併用することもできる。

【0054】

また、重合反応時には、必要に応じて連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、メルカプトグリセリン、メルカプトコハク酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン、ヘキサデカンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、2-アミノプロパン-1-オール等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0055】

重合温度は、重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤の種類に応じて決められるが、通常、0~150℃の範囲内である。重合反応終了後、減圧乾燥、粉碎等の公知の精製処理をすることができる。

【0056】

本発明の紙用嵩高剤では、エステル化合物(A)と共重合体(B)の含有量は、エステル化合物(A)が99.9~80質量%、好ましくは99~90質量%、より好ましくは98~95質量%であり、共重合体(B)が0.1~20質量%、好ましくは1~10質量%、より好ましくは2~5質量%である。

【0057】

本発明の紙用嵩高剤は、固体状、溶液状等の状態で使用できるが、効果の発現の点から、エステル化合物(A)と共重合体(B)を含むエマルジョンとすることが好ましい。

【0058】

次に、本発明の紙用嵩高剤を用いたパルプシートの製造方法について説明する。本発明

のパルプシートの製造方法としては、例えば、公知の紙の製造工程中において、本発明の紙用嵩高剤を直接パルプスラリーに添加する、又は予め水に分散させたものをパルプスラリーに添加する方法を適用できる。

【0059】

本発明の製造方法は、サーモメカニカルパルプ（TMP）等の機械パルプ、広葉樹晒パルプ（LBKP）等の化学パルプ等のヴァージンパルプ、古紙パルプ等のパルプ原料、これらの混合原料に広く適用できる。

【0060】

本発明の製造方法において、紙用嵩高剤は、抄紙工程以前のパルプスラリーや使用水中に添加される（内添）。その添加場所は、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、ミキシングチェスト、種箱、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、又はこれらの設備と接続された配管中（ファンポンプ等）に添加してもよいが、ミキシングチェスト、種箱、マシンチェスト、ファンポンプで添加する等、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。

【0061】

本発明では、必要に応じて、サイズ剤、填料、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力向上剤、硫酸アルミニウム、アクリルアミド基を有する化合物、ポリエチレンイミン等の定着促進剤（パルプへの定着促進剤）等を併用してもよいが、これらの成分は、紙の製造工程において、本発明の紙用嵩高剤とは別に添加することが望ましい。

【0062】

本発明の製造方法において、紙用嵩高剤は、パルプ原料に添加後、そのまま抄紙され、パルプシート中に大部分残存させることが好ましい。

【0063】

本発明の製造方法において、紙用嵩高剤は、パルプ原料100質量部に対して0.01～5質量部の添加、特に0.1～2質量部の少量添加した場合でも、高い嵩高効果を示す。

【0064】

また、本発明の製造方法を適用して得られたパルプシートは、紙パルプ技術便覧（紙パルプ技術協会発行、455～460頁、1992年）に記載された品目分類の中の新聞巻取紙、印刷・情報用紙、包装用紙、衛生用紙等の紙、又は板紙に好適に用いられる。

【実施例】

【0065】

<紙用嵩高剤の製造>

表1に示す実施例及び比較例の各成分を用いた。（A）成分と（B）成分の合計100gと水900gを混ぜ、85℃まで加温した後、T. K. ロボミックス（特殊機化工業（株）製）を用い、8000rpmで30分間乳化処理を行い、その後、容器ごと氷水に漬け、室温（20～25℃）まで急冷し、固形分濃度10%の紙用嵩高剤分散液を得た。

【0066】

<紙用嵩高剤を用いた抄紙方法>

1質量%のLBKPパルプスラリーを、抄紙後のシートの坪量が80g/m²になるように量りとり、攪拌下、硫酸アルミニウム0.5質量%（対パルプ量）、カチオン化澱粉としてCato302（日本エヌエスシー（株）製）0.3質量%、アルキルケテンダイマーサイズ剤としてサイリネン-94（花王（株）製）0.2質量%、軽質炭酸カルシウムとしてホワイトンPC（白石工業（株）製）15質量%を順次添加した後、パルプ濃度0.5質量%に希釈した。

【0067】

更に、攪拌下、室温（20-25℃）にて、実施例及び比較例の紙用嵩高剤をパルプに対して（A）成分と（B）成分の合計で1.0質量%になるように添加し、歩留まり剤としてパーコール47（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）0.015質量%を添加した。

【0068】

これを丸型タッピー抄紙機にて150メッシュワイヤーで抄紙し、湿紙を得た後、湿紙の両面を各2枚ずつのアドバンテック製No. 26丸型濾紙で挟み、3.5kg/cm²で5分間ブ

レスし、鏡面ドライヤーを用いて105℃で2分間乾燥した。乾燥されたシートを、23℃、50%RHの条件で1日間調湿した後、表1に示す各項目の測定をした。ただし、比較例のA-2のみを用いた場合は、乳化処理後の紙用嵩高剤分散液の状態が分離したので、各項目の測定をしなかった。

【0069】**<緊度>**

紙の坪量 (g/m^2) と厚み (μm) を測定し、次式：坪量/厚みにより、緊度 (g/m^3) を求める。緊度は、絶対値が小さいほど嵩が高く、緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

【0070】**<白色度>**

JIS P 8123のハンター白色度により測定した。

【0071】**<不透明度>**

JIS P 8138Aにより測定した。

【0072】**<ステキヒトサイズ度>**

JIS P 8122-54の紙のステキヒトサイズ度試験方法で行った。すなわち、シャーレに入れた $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の2%ロダンアンモニウム溶液上に抄紙されたパルプシートの試験片 ($2\text{cm} \times 2\text{cm}$) を浮かべると同時に、同じ温度の1%の塩化第二鉄の溶液をピペットで1滴試験片上に滴下してから試験片上に3個の赤色の斑点が現れるまでの秒数を計り、それをもってサイズ度とした。サイズ度はブランクの80%以上の値を保持することが作業上好ましい。

【0073】

【表1】

	紙用嵩高剤					測 定 項 目				
	エステル化合物(A)	共重合体(B)	(A)／(B)(質量比)	(A)のHLB	(A)の融点(℃)	乳化処理後の状態	緊度(g／cm ³)	白色度(%)	不透明度(%)	ステキヒトサイズ度(秒)
実施例	A-1	B-3	98/2	6.7	52	エマルジョン	0.462	87.5	92.8	71
	A-1	B-4	97.5/2.5	6.7	52	エマルジョン	0.460	87.6	92.9	72
	A-1	B-6	97/3	6.7	52	エマルジョン	0.463	87.5	92.9	75
	A-2	B-1	95/5	3.2	64	エマルジョン	0.465	86.2	91.6	74
	A-3	B-2	90/10	6.8	≤10	エマルジョン	0.463	86.5	92.7	42
	A-4	B-3	98/2	5.1	66	エマルジョン	0.464	87.0	92.3	68
	A-4	B-5	97/3	5.1	66	エマルジョン	0.467	86.7	92.0	72
	A-5	B-3	95/5	8.8	52	エマルジョン	0.473	87.1	92.0	71
	A-5	B-4	98/2	8.8	52	エマルジョン	0.472	87.0	92.5	60
	A-6	B-6	92/8	10.8	61	エマルジョン	0.480	87.1	92.6	65
	比較例	A-7	B-7	95/5	11.0	5	エマルジョン	0.528	85.1	90.5
A-8		B-8	97.5/2.5	11.7	-10	溶解	0.531	84.9	90.8	2
A-9		B-9	95/5	1.9	84	エマルジョン	0.529	85.2	90.6	49
A-2		B-8	97.5/2.5	3.2	64	エマルジョン	0.533	85.0	90.9	51
A-7		B-5	95/5	11.0	5	エマルジョン	0.533	85.2	90.6	5
A-10		B-10	95/5	15.3	28	溶解	0.532	85.3	90.9	37
A-11				8.9	-5	溶解	0.528	84.8	90.7	3
A-2				3.2	64	分離	—	—	—	—
ブランク							0.530	85.0	90.8	50

【0074】

表1中のエステル化合物(A)及び共重合体(B)の詳細は下記のとおり；
 エステル化合物(A)

A-1：ペンタエリスリトールステアレート（エステル平均置換度45当量%）

A-2：エチレングリコールモノベヘネート

A-3：ペンタエリスリトールモノオレエート（エステル平均置換度45当量%）

A-4：ステアリン酸モノグリセリド

A-5：ジグリセリンモノミリステート

- A-6: テトラグリセリンモノステアレート
A-7: ラウリルアルコール
A-8: ソルビトールテトラオレエートEO付加物 (EO=30モル)
A-9: 硬化ヒマシ油
A-10: ラウリルアルコールEO付加物 (EO=15モル)
A-11: ステアリルアルコールEO/PO付加物 (EO24/PO18のランダム付加物)
共重合体 (B)
B-1: 合成例 1
B-2: 合成例 2
B-3: 合成例 3
B-4: 合成例 4
B-5: 合成例 5
B-6: 合成例 6
B-7: マーコート100 (オンデオナルコジャパン (株) 製, 塩化ジメチルジアリルアンモニウムホモポリマー, 非イオン性モノマー由来の構成単位なし)
B-8: マーコート550 (オンデオナルコジャパン (株) 製, 塩化ジメチルジアリルアンモニウム/アクリルアミドのコポリマー, アクリルアミドの溶解パラメーター: 30.1)
B-9: エースA (王子コーンスターチ (株) 製, 酸化澱粉)
B-10: ホープロン3100C (三井化学 (株) 製, ポリアクリルアミド, アクリルアミドの溶解パラメーター: 30.1)
B-1~B-6 は、下記表 2 に示す合成例 1~6 により得られたもの。
【0075】

【表 2】

	合 成 例					
	1	2	3	4	5	6
モノマー(I)	BMA	EHMA	LMA	LMA	LMA	SMA
モノマー(II)	QDM	QDM	QDM	QDM	MOEDES	QDM
(I)/(II) (モル比)	50/50	30/70	30/70	15/85	15/85	15/85
溶媒(III)	メタノール	メタノール	メタノール	エタノール	エタノール	メタノール
溶媒(IV)	水	水	メチルエチル ケトン	—	—	メチルエチル ケトン
(III)/(IV) (質量比)	93/7	90/10	50/50	—	—	50/50
開始剤(V)及び(VII)	V-65	V-65	V-65	V-65	V-65	V-65
(I)仕込量 (g)	48.4	16.4	276.8	23.8	101.4	23.8
(II)仕込量 (g)	70.7	40.1	527.3	110	780	82.7
(III)仕込量 (g)	237.3	95	801.5	257	1566.3	103.5
(IV)仕込量 (g)	17.7	10	801.5	—	—	103.5
重合温度 (°C)	70	70	70	70	70	70
2%開始剤(V) (g)	25.9	18.3	225.2	42.3	180.2	31.7
熟成(VI) (h)	6	3.5	1	1	1	1
2%開始剤(VII) (g)	—	10.1	67.6	16.9	72.1	12.7
熟成(VIII) (h)	—	2.5	5.5	4	4	4

BMA: ブチルメタクリレート (溶解パラメーター: 16.8)

EHMA: 2-エチルヘキシルメタクリレート (溶解パラメーター: 16.0)

LMA: ラウリルメタクリレート (溶解パラメーター: 15.4)

SMA: ステアリルメタクリレート (溶解パラメーター: 14.3)

QDM: ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド四級化物

MOEDES: ジメチルアミノエチルメタクリレートのエチル硫酸四級化物

V-65: 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)

【0076】

各合成例における合成方法は、次の方法に準じて行った。温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒(III)、溶媒(IV)、モノマー(I)、モノマー(II)を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で重合温度まで昇温した後、2%-開始剤(V)のエタノール溶液を90分かけて滴下した。次に同温度で1~6時間(VI)熟成した後、2%-開始剤(VII)のエタノール溶液を30分かけて滴下し、滴下後同温度で0~5時間(VIII)熟成させた後、冷却し、共重合体(B)の溶液を得た。

【書類名】 要約書

【課題】 従来の抄紙用添加剤と同等以上の効果を発現する紙用嵩高剤、前記紙用嵩高剤を用いたパルプシートの製造方法、前記製造方法により得られたパルプシートを提供する。

【解決手段】 (A) 多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であって、1モルの多価アルコール当たり、アルコール中のOHのうち10～95当量%がエステル置換され、HLBが1～14で、融点が100℃以下のエステル化合物と、(B) 溶解パラメーターが $20.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下で非イオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位と、カチオン性モノマーの一種以上に由来する構成単位とを有する共重合体を含有しており、(A) 及び (B) の含有割合が、(A) 99.9～80質量%、(B) 0.1～20質量%の範囲である紙用嵩高剤。

【選択図】 なし

特願 2003-289811

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月24日

新規登録

住所
氏名

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
花王株式会社